

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 juillet 2001 (12.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/49757 A1

(51) Classification internationale des brevets:
C08F 214/22

[FR/FR]: 76, rue Charles Bonaparte, F-34080 Montpellier
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/CA00/01585

(74) Mandataires: MARCOUX, Paul etc.; Swabey Ogilvy
Renault, 1981 McGill College Avenue, Suite 1600. Montréal,
Québec H3A 2Y3 (CA).

(22) Date de dépôt international:
29 décembre 2000 (29.12.2000)

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt: français

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Langue de publication: français

Publiée:

— *Avec rapport de recherche internationale.*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): HYDRO-QUÉBEC [CA/CA]; 75, boulevard René-Lévesque Ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): AMÉDURI, Bruno, Michel [FR/FR]; 28, rue Treille Muscate, F-34090 Montpellier (FR). ARMAND, Michel [CA/CA]; 2965, rue Fendall, Montréal, Québec H3T 1N2 (CA). BOUCHER, Mario [CA/CA]; 200, boulevard des Écureuils, St-Étienne-des-Grès, Québec G0X 2P0 (CA). MANSERI, Abdellatif

(54) Title: FLUOROSULPHONATED ELASTOMERS WITH LOW GLASS TRANSITION BASED OF VINYLIDENE FLUORIDE

(54) Titre: ELASTOMÈRES FLUOROSULFONES À FAIBLE TG À BASE DE FLUORURE DE VINYLIDÈNE

(57) Abstract: The invention concerns the synthesis of novel fluorinated elastomers having very low glass transition temperatures (T_g), good resistance to bases, oil and fuels and suitable properties in use. Said elastomers contain, for example, 80 to 60 mol % of vinylidene fluoride (VDF) and 20 to 40 mol % perfluoro(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-ene) sulphonyl perfluoride (PFSO_2F). In that particular case, they are prepared by free radical copolymerisation of VDF and PFSO_2F in the presence of different organic initiators, for example, peroxides, peresters or diazonium compounds.

(57) Abrégé: La présente invention décrit la synthèse de nouveaux élastomères fluorés présentant de très basses températures de transition vitreuse (T_g), une bonne résistance aux bases, au pétrole et aux carburants et de bonnes propriétés de mise en oeuvre. Ces élastomères contiennent, à titre d'exemple, de 80 à 60 % en moles de fluorure de vinylidène (VDF) et de 20 à 40 % en moles de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSO_2F). Dans ce cas précis, ils sont préparés par copolymérisation radicalaire du VDF et du PFSO_2F en présence de différents amorceurs organiques, par exemple, des peroxydes, des peresters ou des diazoïques.

WO 01/49757 A1

BEST AVAILABLE COPY

**ÉLASTOMÈRES FLUOROSULFONÉS À FAIBLE T_g À BASE DE
FLUORURE DE VINYLIDÈNE**

5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne la synthèse de nouveaux élastomères fluorés possédant de très basses températures de transition vitreuse (T_g), une bonne résistance aux acides, au pétrole et aux carburants, de même que de bonnes propriétés de mise en œuvre. Les élastomères de l'invention 10 contiennent, à titre d'exemple non limitatif, de 60 à 80 % en moles de fluorure de vinylidène (ci-après "VDF") et de 20 à 40 % en moles de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (ci-après "PFSO₂F"). La présente invention concerne aussi la préparation de ces élastomères par copolymérisation radicalaire des comonomères en présence de différents 15 amorceurs organiques conventionnels, tels que les peroxydes, les peresters, les diazoïques ou les peroxyipivalates d'alkyle.

ART ANTÉRIEUR

Les élastomères fluorés présentent une combinaison unique de propriétés extrêmement avantageuses. Parmi celles-ci, on peut citer leur 20 résistance thermique, à l'oxydation, aux rayons ultraviolets (UV), à la dégradation due au vieillissement, aux agents chimiques corrosifs et aux carburants. Ils possèdent en outre de faibles tensions de surface, constantes diélectriques et indices de réfraction. Par ailleurs, ils résistent à l'absorption d'eau. Toutes ces propriétés en font des matériaux de choix dans diverses 25 applications de hautes technologies telles que les composantes de piles à combustible, les joints d'étanchéité dans le domaine de l'aéronautique, les semi-conducteurs dans la microélectronique, les durites, tuyaux, corps de pompes et diaphragmes dans les industries chimique, automobile et pétrolière.

Cependant, les élastomères à base de fluorure de vinylidène (VDF ou VF₂) sont peu nombreux. Même si les élastomères commerciaux tels que les Kel F® (VDF / chlorotrifluoroéthylène), Fluorel®, Dai-El®, FKM®, Technoflon®, Viton®A ou Viton®B (VDF / HFP ou VDF / HFP / TFE) 5 présentent de bonnes résistances chimique et thermique, leurs températures de transition vitreuse (T_g) ne sont pas assez basses. Les T_g des produits commerciaux précités varient généralement entre -10 et -25 °C. La plus faible valeur trouvée dans la littérature est celle du Viton®B, soit une T_g de -26 °C, ce qui est surprenant puisque le fabricant annonce une T_g variant entre -5 et 10 -15 °C pour ce produit. Pour concurrencer ces élastomères, la compagnie Ausimont a proposé un copolymère VDF / pentafluoropropène (Technoflon®) résistant aux flammes et à l'oxydation, mais n'ayant pas de T_g inférieure à -26 °C et dont le comonomère est difficile d'accès.

DuPont a suggéré une nouvelle génération d'élastomères à base de perfluoroalkyl vinyl éther (PAVE) résistants à basses températures. Ainsi, des copolymères ont été produits, tels que le copolymère de tétrafluoroéthylène (TFE) / perfluorométhyl vinyl éther (PMVE) (Kalrez®), dont les T_g ne descendent pas en deçà de -15 °C, les TFE / PMVE décrits dans EP 0 077 998, dont les T_g sont de -9 °C, ou TFE / perfluoroalkylvinylether (PAVE) décrits 20 dans US 4.948.853. Mais ce sont surtout les terpolymères qui présentent des T_g encore plus basses. Parmi eux, on note le terpolymère TFE / éthylène / PMVE dont la T_g est de -17 °C, ou le terpolymère TFE / VDF / PAVE (décris dans EP 0 131 308), et surtout le terpolymère TFE / VDF / PMVE (Viton GLT®) dont la T_g est de -33 °C.

25 Cependant, la T_g augmente avec le pourcentage de TFE dans le polymère, conduisant à de moins bonnes propriétés de mise en œuvre. Ceci a aussi été remarqué dans EP 0 131 308 qui décrit la synthèse de TFE / PAVE / VDF, même si les élastomères, qui sont utilisés comme joints toriques,

présentent de très bonnes résistances aux solvants polaires (voir également EP 0 618 241, JP-A-3066714 Chem. Abstr., 115:73436 z).

La terpolymérisation du TFE avec le PMVE et le $F_2C=CF[OCF_2CF(CF_3)]_nOC_3F$, (*Polym. J.*, 1985, 17, 253) a conduit à des 5 élastomères dont les T_g (de -9 à -76 °C) dépendent de la valeur du nombre n de motifs HFPO et du pourcentage des deux comonomères oxygénés.

Enfin, DuPont a produit des membranes Nafion® par copolymérisation du TFE avec $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OC_2F_4SO_2F$ (ou PFSO₂F). Par ailleurs, Asahi Glass utilise ce même monomère sulfoné pour la 10 fabrication des membranes Flemion®. D'autres monomères de même fonctionnalité, par exemple le $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OC_3F_6SO_2F$ (pour les membranes Aciplex®, Asahi Chemical), ou le $CF_2=CFOC_2F_4SO_2F$, ou de fonctionnalité carboxylate le $F_2C=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_xC_2F_4CO_2CH_3$ (pour les membranes Nafion® ou Aciplex® lorsque x vaut 1 et pour les membranes 15 Flemion® si x vaut 0) sont aussi utilisées.

Par ailleurs, il est aussi connu qu'un autre composé fluoré, le fluorure de vinylidène (VDF) donne des copolymères intéressants du point de vue commercial.

Dans "Development of Vulcanizable Elastomers Suitable for Use in 20 Contact with Liquid Oxygen" (Third Annual Summary Report ; Contract no. NAS8-5352 ; George C. Marshall Space Flight Center, NASA ; Peninsular ChemReasearch Inc. ; June 8, 1966 ; p. 33), P.D. Schuman et E.C. Strump décrivent la copolymérisation du VDF avec un perfluoroalkyl vinyl éther de formule $F_2C=CFOR_F$ ($R_F=CF_3$, C_2F_5 et C_3F_7) amorcée par 25 l'azobisisobutyronitrile (AIBN) à de très hautes pressions (environ 1 000 atm) laquelle conduit à des élastomères fluorés ayant une T_g de -20 à -25 °C (pour un élastomère contenant 43 % de $F_2C=CFOC_2F_5$) et une T_g de -31 °C (avec 31 % de $F_2C=CFOC_3F_7$ dans le copolymère). Le procédé menant à l'obtention

du copolymère est cependant difficile à mettre en œuvre et dangereux en raison des très hautes pressions requises.

Aussi, US 4.418.186 décrit la copolymérisation en émulsion du VDF avec l'éther perfluorovinylique $F_2C=CFOR_F$ où R_F représente le groupement $CF_2CF(CF_3)OC_3F_7$, qui produit des élastomères ayant une T_g variant entre -29 et -36 °C. Le fait d'introduire un second pont éther améliore la souplesse du copolymère et fait chuter la valeur de la T_g .

De plus, EP 0 077 998 décrit la copolymérisation en solution (dans le $CICF_2CFCl_2$) du VDF avec l'éther perfluorovinylique $F_2C=CF(OCF_2CF(CF_3))_2OC_3F_7$, amorcée par un perester chlorofluoré. La T_g du produit final est de -41 °C. Le solvant de polymérisation utilisé (CFC) et l'amorceur coûteux et dangereux à manipuler, constituent deux limitations significatives.

DIVULGATION DE L'INVENTION

L'invention a donc pour objet de développer de nouveaux élastomères ayant une température de transition vitreuse (T_g) très basse et obtenus à partir de comonomères peu dispendieux, par exemple le VDF.

L'invention a aussi pour objet la préparation de ces élastomères par un procédé simple ne nécessitant pas de conditions expérimentales dangereuses.

Un autre objet de l'invention est de connaître de façon très précise et sans ambiguïté la composition des copolymères selon l'invention, c'est-à-dire les pourcentages molaires de chacun des comonomères présents dans les copolymères.

La présente invention concerne des élastomères comprenant un comonomère de fluorure de vinylidène (VDF) et un comonomère de fluorure de perfluorosulfonyle éthoxy propyl vinyl éther (PSEPVE) ou de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle ($PFSO_2F$) lesquels

élastomères ne contenant ni de tétrafluoroéthylène (TFE), ni d'hexafluoropropène (HFP), ni de monomère porteur de groupement siloxane et présentant de très basses températures de transition vitreuses (T_g) se situant entre -32 et -36 °C.

5 Dans une mise en œuvre préférentielle, le VDF est majoritaire dans la composition de l'élastomère. Un pourcentage molaire de 60 à 80 % de VDF dans le copolymère est particulièrement préférentiel. Comme second comonomère, un perfluoroalkoxy alkyl vinyl éther sulfoné tel que le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSO_2F)
10 représente un composé préférentiel. Le pourcentage molaire de ce second comonomère peut varier entre 20 et 40 % dans le copolymère.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation de ces élastomères, caractérisé en ce que la préparation s'effectue par copolymérisation radicalaire en présence d'un amorceur organique à une
15 température comprise entre 20 et 200 °C, pour une période de temps comprise entre 2 et 10 heures, et à une pression initiale comprise entre 2 et 100 bars, et on laisse chuter ladite pression initiale au fur et à mesure que les monomères se consomment.

Les élastomères fluorés selon l'invention peuvent aussi comprendre
20 un ou plusieurs alcènes fluorés dont le choix est laissé à l'homme de l'art.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Compte tenu de l'état de la technique, le VDF a été choisi pour la préparation des élastomères de la présente invention, ce dernier étant un alcène moins cher et plus facile à mettre en œuvre que le TFE. Étant moins coûteux,
25 il peut donc être utilisé en plus grande quantité dans le copolymère, qui pourra comprendre comme second monomère un perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther fonctionnel, par exemple avec un carboxylate ou un sulfonate. De tels perfluoroalkoxy alkyl vinyl éther fonctionnels sont intéressants car ils

favorisent des sites de réticulation, afin de préparer des élastomères originaux présentant une bonne résistance à basses températures et de bonnes propriétés de mise en œuvre. Des terpolymères peuvent également être envisagés, dans lesquels le troisième comonomère serait préférentiellement un perfluoroalkyl
5 vinyl éther (PAVE).

La présente invention décrit la synthèse de copolymères élastomères fluorés originaux, à base de fluorure de vinylidène (VDF) et contenant un perfluoroalkyl vinyl éther fonctionnel et/ou un perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther fonctionnel. D'autres alcènes fluorés peuvent être éventuellement
10 ajoutés. Parmi les avantages de la présente invention, on note :

- La synthèse des élastomères fluorés est réalisée à partir du VDF au lieu du tétrafluoroéthylène (TFE) traditionnel, ce dernier étant largement utilisé pour la fabrication d'élastomères fluorés. La conséquence directe de cette substitution est un coût réduit pour l'élastomère produit.
- 15 - La synthèse des élastomères fluorés dont il est question dans la présente invention ne nécessite pas l'utilisation de monomères porteurs de groupements siloxanes, ces derniers contribuant généralement à une diminution de la T_g . Il est bien connu en effet que les siloxanes ont des T_g très basses. Par exemple, les poly(diméthyl siloxane)s ont des T_g de -120 °C comme indiqué d'une manière générale dans l'ouvrage suivant : The Siloxane Bond : Physical Properties and Chemical Transformations, M. G. Voronkov, V. P. Mileshkevich, and Yu. A. Yuzhelevskii, Consultants Bureau, New York
20 (1978).
- Les élastomères fluorés de la présente invention possèdent de très faibles T_g
25 qui, par exemple, varient généralement de -35 à -45° C, ces élastomères pouvant ainsi trouver des applications dans le domaine de la plasturgie comme agent de mise en œuvre, ou dans d'autres industries de pointe comme l'aérospatiale, l'électronique ou les industries de l'automobile, pétrolière, ou le

transport de fluides très froids tels que l'azote liquide, l'oxygène liquide et l'hydrogène liquide. De plus, des joints de haute résistance thermique peuvent être préparés à partir des présents élastomères. Enfin, ces élastomères peuvent être utilisés pour la fabrication de matériaux dans le domaine de l'énergie, par 5 exemple pour la préparation de composantes de piles à combustible telles que les membranes.

- Les élastomères fluorés obtenus par la présente invention sont de composition majoritaire en VDF, donc peu dispendieux.

Le champ de la présente invention s'étend à tous les types de 10 procédés de polymérisation radicalaire généralement utilisés: la polymérisation en émulsion, en miniémulsion, en microémulsion, en masse, en suspension, en microsuspension et en solution. Tous peuvent être employés selon leur mise en œuvre conventionnelle, mais la polymérisation en solution a été utilisée de manière préférentielle pour des raisons de facilité de mise en 15 œuvre au laboratoire uniquement, car dans le cas de la polymérisation en solution, les pressions d'opération sont peu élevées, soit de l'ordre de 20 à 40 bars. Dans le cas de la polymérisation en émulsion , en masse et en suspension, la pression d'opération est plus élevée, soit de l'ordre de 40 à 100 bars.

20 Les divers alcènes fluorés employés comme troisième comonomère présentent de préférence au plus quatre atomes de carbone et ont la structure $R_1R_2C=CR_3R_4$ où les substituants $R_{1,4}$ sont tels qu'au moins un d'entre eux est fluoré ou perfluoré. Ceci englobe donc: le fluorure de vinyle (VF), le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le 25 bromotrifluoroéthylène, le 1-hydropentafluoropropylène, l'hexafluoroisobutylène, le 3,3,3-trifluoropropène, le 1,2-dichlorodifluoroéthylène, le 2-chloro-1,1-difluoroéthylène et de façon générale tous les composés vinyliques fluorés ou perfluorés. Par ailleurs, des éthers

perfluorovinyliques peuvent aussi jouer le rôle de comonomères. Parmi eux, on peut citer les perfluoroalkyl vinyl éthers (PAVE) dont le groupement alkyle possède de un à trois atomes de carbone, par exemple, le perfluorométhyl vinyl éther (PMVE), le perfluoroéthyl vinyl éther (PEVE) et le 5 perfluoropropyl vinyl éther (PPVE). Ces monomères peuvent aussi être des perfluoroalkoxy alkyl vinyl éthers (PAAVE), décrits dans US 3.291.843 et dans la revue *Prog. Polym. Sci.*, 1989, 14, 251, tels que le perfluoro(2-n-propoxy)propyl vinyl éther, le perfluoro(2-méthoxy)propyl vinyl éther, le perfluoro(3-méthoxy)propyl vinyl éther, le perfluoro(2-méthoxy)éthyl vinyl 10 éther, le perfluoro(3,6,9-trioxa-5,8-diméthyl)-dodeca-1-ène, le perfluoro(5-méthyl-3,6-dioxo)-1-nonène. De plus, des monomères perfluoroalkoxyalkyl vinyl éthers à extrémités carboxyliques ou à extrémité fluorure de sulfonyle, tel que le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle, peuvent aussi être utilisés pour la synthèse d'élastomères fluorés selon la 15 présente invention. Des mélanges de PAVE et PAAVE peuvent être présents dans les copolymères.

Les solvants préférentiels pour effectuer la polymérisation en solution sont avantageusement des solvants conventionnels comprenant :

- les esters de formule R-COOR' où R et R' sont indépendamment un 20 groupement C₁₋₅ alkyle, ou un groupement ester OR" où R" est un alkyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone, R pouvant aussi représenter H. Préférentiellement, R = H ou CH₃, et R' = CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇ ou t-C₄H₉.
- les solvants fluorés du type ClCF₂CFCl₂, le perfluoro-n-hexane (n-C₆F₁₄), n-C₄F₁₀, le perfluoro-2-butyl-tétrahydro-furanne (FC 75TM); et
- 25 - les solvants usuels comme le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertiobutanol, l'acétonitrile et le butyronitrile.

Les solvants préférentiels sont l'acétate de méthyle, l'acétonitrile et le perfluoro-n-hexane dans des quantités variables comprises entre 30 et 60 % en poids.

La température de réaction pour la copolymérisation se situe 5 préférablement entre 20 et 200 °C, plus avantageusement entre 55 et 140 °C. La pression à l'intérieur de l'autoclave de polymérisation varie préférablement entre 2 et 100 bars, avantageusement entre 10 et 100 bars, plus précisément entre 20 et 35 bars, selon les conditions expérimentales. Bien que les intervalles ci-dessus soient donnés à titre indicatif, toute personne du métier 10 sera en mesure d'apporter les changements appropriés en fonction des propriétés recherchées pour les élastomères.

Dans le procédé selon l'invention, la polymérisation peut être amorcée par des amorceurs usuels de la polymérisation radicalaire. Des 15 exemples représentatifs de tels amorceurs sont les azoïques (tels que l'AIBN), les peroxydicarbonates de dialkyle, le peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle, le peroxyde de dibenzoyle, les peroxydes d'alkyle, les hydroperoxydes d'alkyle, le peroxyde de dicumyle, les perbenzoates d'alkyle et les peroxyipivalates d'alkyle. On donne néanmoins la préférence aux peroxydicarbonates de dialkyle, tels que les peroxydicarbonates de diéthyle et 20 de di-isopropyle et aux peroxyipivalates d'alkyle tels que les peroxyipivalates de t-butyle et de t-amyle et, plus particulièrement encore, aux peroxyipivalates d'alkyle ainsi que les peroxydes d'alkyle, dont le peroxyde de t-butyle et le 2,5-diméthyl-2,5-bis(t-butyl peroxy)hexane. De préférence, le rapport molaire initial entre l'amorceur et les monomères se situe entre 0,3 et 2 %.

25 Pour le procédé de polymérisation en émulsion, une large gamme de cosolvants peut être envisagée, les solvants étant présents en diverses proportions dans le mélange avec l'eau, par exemple de 30 à 70 % en poids. De même, des tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques peuvent

être utilisés dans des quantités variant habituellement de 1 à 3 % en poids. Dans le procédé de polymérisation en émulsion ou en suspension, l'eau est généralement utilisée comme milieu réactionnel. Or, les monomères fluorés sont difficilement solubles dans l'eau, d'où la nécessité d'employer des tensioactifs. Par ailleurs, dans le procédé de polymérisation en émulsion ou en suspension, un cosolvant peut être ajouté pour augmenter la solubilité des comonomères fluorés. Dans ce dernier cas, l'acetonitrile, l'acétone ou d'autres alkyle alkyle cétones telle que la méthyl éthyl cétone peuvent, à titre d'exemple, être employés.

10 Alternativement, un procédé de polymérisation par microémulsion, tel que décrit dans EP 0 250 767 ou par dispersion, comme enseigné dans US 4.789717; EP 0 196 904; EP 0 280 312 et EP 0 360 292, peut être envisagé.

Des agents de transfert de chaîne peuvent être généralement utilisés pour diminuer les masses molaires des copolymères. Parmi ceux-là, on peut 15 citer des télogènes contenant des atomes de brome ou d'iode terminaux tels que, par exemple, les composés de type R_FX (où R_F est un groupement perfluoré $R_F = C_nF_{2n+1}$, $n = 1 - 10$, X désignant un atome de brome ou d'iode). On peut trouver une liste exhaustive des divers agents de transfert utilisés en 20 télogénération de monomères fluorés dans la revue « Telomerization reactions of Fluoroalkanes », B. Améduri et B. Boutevin dans l'ouvrage « Topics in Current Chemistry » (Ed. R.D. Chambers), vol. 192 (1997) p. 165, Springer Verlag 1997.

Dans le cas où les élastomères de la présente invention 25 contiendraient des atomes d'iode et/ou de brome en position terminale, ces élastomères pourraient être réticulés (ou vulcanisés) en utilisant des peroxydes. Des systèmes peroxydiques bien connus, par exemple ceux décrits dans EP 0 136 596, peuvent s'acquitter de cette tâche. La vulcanisation des élastomères peut être aussi réalisée par des méthodes ioniques

conventionnelles telles que celles décrites dans US 3.876.654; US 4.259.463; EP 0 335 705 ou dans la revue *Prog. Polym. Sci.*, 1989, 14, 251; "Fluoroelastomers A. Van Cleeff, dans Modern Fluoropolymers, édité par John Scheirs. John Wiley & Sons, New York, 1997. pp. 597-614."

5 Toute la gamme de pourcentages relatifs des divers copolymères synthétisables à partir des monomères fluorés employés, conduisant à la formation des copolymères et des terpolymères fluorés a été étudiée.

10 L'analyse des élastomères de la présente invention par spectroscopie RMN du ¹⁹F et du ¹H, le cas échéant, permet de connaître sans ambiguïté les pourcentages molaires des comonomères introduits dans les produits. Par exemple, dans le tableau 1 ci-dessous, les relations entre les signaux caractéristiques des copolymères VDF / PFSO₂F en RMN du ¹⁹F et la structure des produits ont été établies.

15 Les pourcentages molaires de VDF dans les copolymères ont été déterminés à partir de l'équation 1.

Équation 1

$$\% \text{ molaire de VDF} = \frac{(I_{-83} + I_{-91} + I_{-95} + I_{-102} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-113} + I_{-116})}{(I_{-83} + I_{-91} + I_{-95} + I_{-102} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-113} + I_{-116}) + (I_{-112})}$$

20 où I_i est la valeur de l'intégration du signal situé à -i ppm sur le spectre RMN du ¹⁹F.

Tableau 1
Caractérisation RMN du ^{19}F des copolymères VDF / PFSO_2F

Structure	Déplacement chimique (ppm)
-SO ₂ F	+45
-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	-77 à -80
tBuO-CF ₂ CH ₂ -	-83
-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -	-91
-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CH ₂ -	-95
tBuO-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -	-102
-CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CH ₂ CF ₂ -	-108
CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-	-110
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-	-112
-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	-113
-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CH ₂ -	-116
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CH ₂ -CH ₂ CF ₂ -	-122
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CH ₂ CF ₂ -	-125
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CH ₂ CF ₂ -	-127
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CF ₂ CH ₂ -	-144
-OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₂ F ₄ SO ₂ F	

L'analyse du tableau 1 ci-dessus met en évidence les enchaînements tête-queue et tête-tête des blocs d'unités VDF (respectivement à -91 et -113, -116 ppm) ainsi que des diades VDF / PFSO_2F .

Les copolymères de la présente invention peuvent trouver des applications dans la préparation de composantes de piles à combustible telles que les membranes, de joints toriques, de corps de pompe, de diaphragmes possédant une très bonne résistance aux carburants, essence, t-butyl méthyl

éther, alcools et huile de moteur, combinées à de bonnes propriétés élastomères, en particulier une très bonne résistance aux basses températures compte tenu que les copolymères de la présente invention ont des T_g variant de -30 à -40 °C. Ces copolymères présentent aussi l'avantage d'être réticulables 5 en présence d'agents conventionnellement utilisés.

Le présent procédé comporte donc plusieurs avantages intéressants, à savoir :

- il est réalisé en mode de fonctionnement en cuvée ;
- il s'effectue en solution et utilise des solvants organiques classiques 10 commercialement disponibles ;
- il comprend une polymérisation radicalaire en présence d'amorceurs classiques également disponibles commercialement ;
- le monomère qui entre majoritairement dans la composition des élastomères fluorés est le VDF, qui est nettement moins coûteux et beaucoup moins 15 dangereux que le TFE.

Les exemples suivants sont donnés afin d'illustrer des mises en œuvre préférentielles de l'invention, et ne doivent en aucun cas être considérés comme limitant la portée de ladite invention.

Exemple 1

20 Copolymérisation VDF / PFSO₂F (pourcentages molaires initiaux 71,1 / 28,9)

Un tube de Carius en borosilicate et de forte épaisseur (longueur de 130 mm, diamètre intérieur de 10 mm, épaisseur de 2,5 mm, un volume total de 8 cm³) contenant 0,0313 g (0,135 mmol) de peroxy pivalate de t-butyle à 75%, 1,1881g (2,66 mmol) de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioaoct-7-ène) fluorure 25 de sulfonyle (PFSO₂F) et 1,9595 g (26,4 mmol) d'acétate de méthyle est connecté à un système de rampe à vide et purgé trois fois à l'hélium par des cycles vide primaire (100 mm Hg) / hélium. Puis, après au moins cinq cycles congélation / décongélation pour éliminer l'oxygène dissous dans cette

solution, le fluorure de vinylidène (VDF) ($\Delta P = 0,28$ bar, 0,420 g, 0,007 mol) est piégé sous vide dans le tube gelé dans l'azote liquide, après détente des gaz situés dans un réservoir métallique étalonné en pression. Les quantités respectives de gaz (précision ± 8 mg) introduites dans le tube ont été 5 déterminées par une chute relative de pression dans ce réservoir de détente, initialement rempli par un cylindre contenant 300 g de VDF. Préalablement, la courbe d'étalonnage "masse de VDF (en g) en fonction de la chute de pression (en bar)" a été déterminée. Par exemple, pour 0,750 g de VDF, une différence de pression de 0,50 bar était nécessaire. Le tube, sous vide et 10 encore immergé dans l'azote liquide, est scellé au chalumeau puis placé dans la cavité d'un four agité à 75 °C pendant 6 heures afin de compléter la copolymérisation.

Après la copolymérisation, le tube est gelé à nouveau dans l'azote liquide puis connecté hermétiquement à une rampe à vide, et ouvert. Les gaz 15 n'ayant pas réagi sont alors piégés dans un piège métallique préalablement taré et immergé dans l'azote liquide. 0,076 g de gaz n'ayant pas réagi a été piégé. Ceci permet de déduire le taux de conversion massique du VDF selon l'expression :

$$\frac{m_{VDF} - 0,076}{m_{VDF}} = 82\%$$

20 où m_{VDF} représente la masse de VDF initialement introduite.

Puis, le liquide jaunâtre obtenu est additionné goutte à goutte dans 35 mL de pentane froid fortement agité. Après avoir été laissé 1 heure à 0-5°C, le mélange est versé dans une ampoule à décanter. Le surmargeant limpide incolore est éliminé tandis que la phase lourde jaune est séchée à 25 70 °C sous 1 mm de Hg pendant 2 heures. 1,21 g d'un liquide très visqueux et limpide a été obtenu, correspondant à un rendement massique de 75 %.

L'analyse en IRTF (IR Nicolet 510 P) de ce copolymère révèle les vibrations caractéristiques suivantes :

IRTF (KBr, cm⁻¹) : 1 100 - 1 300 (ν_{CF}) ; 1 467 (ν_{SO_2F}).

La composition du copolymère, c'est-à-dire les pourcentages molaires des deux comonomères dans le copolymère, a été déterminée par RMN du ¹⁹F (200 ou 250 MHz) à température ambiante, l'acétone ou le DMF deutériés étant les solvants de référence. La référence en RMN du ¹⁹F est le CFCl₃. Les conditions expérimentales de la RMN étaient les suivantes : 30° de l'angle de « flip », 0,7 s de temps d'acquisition, 5 s de temps de « pulse », 128 « scans » d'accumulation et 5 µs de largeur de « pulse ».

Par ailleurs, cette analyse par RMN du ¹⁹F permet de s'assurer que le copolymère ne contient plus de PFSO₂F n'ayant pas réagi, comme le prouve l'absence du signal à -137,5 ppm caractéristique d'un des atomes de fluor éthyléniques du monomère sulfoné.

D'après les intégrations des signaux de la RMN correspondant à chaque comonomère, les pourcentages molaires respectifs VDF / PFSO₂F dans le copolymère sont 72,0 / 28,0. Le copolymère a l'aspect d'une résine incolore et présente une T_g de -34,8 °C. L'analyse thermogravimétrique (ATG) révèle que le copolymère est très stable thermiquement. À cet égard, la température enregistrée pour une dégradation de 5 % sous air est de 295 °C.

Exemple 2

Copolymerisation VDF / PFSO₂F (pourcentages molaires initiaux 77,9 / 22,1)

Dans un réacteur de 300 mL en Hastelloy (HC 276TM), équipé d'une vanne d'introduction de gaz, d'une vanne de relargage, d'un manomètre, d'un disque de rupture en HC 276 et d'une agitation magnétique à 700 tours/min., sont introduits 47,0 g (0,105 mol) de PFSO₂F; 1,30 g (5,6 mmol) de peroxyipivalate de t-butyle à 75 % et 95,20 g d'acétate de méthyle. Le réacteur est fermé et son étanchéité est vérifiée sous 20 bars d'azote. Le cycle suivant

est effectué 3 fois : le réacteur est mis sous vide, puis on introduit de l'azote à 10-15 bars. Ces cycles permettent le dégazage de la solution. On effectue alors un vide de 20 mm de Hg dans le réacteur. Le réacteur est alors placé dans un bain acétone / azote liquide afin d'obtenir une température intérieure 5 du réacteur proche de -80 °C. On introduit alors 23,8 g de fluorure de vinylidène (VDF) (0,372 mol) par double pesée du réacteur. Le réacteur est chauffé progressivement jusqu'à une température de 77 °C qui est maintenue durant 3 heures. La pression de réaction maximale atteinte est de 15 bars. La chute de pression observée à la température de réaction après 3 heures est de 10 10 bars. Après réaction, le réacteur est placé dans un bain de glace pendant 30 minutes, puis le dégazage montre une perte de 2,2 g de gaz n'ayant pas réagi, ce qui correspond à un taux de conversion des monomères gazeux d'environ 91 %. Le brut réactionnel est alors traité comme précédemment en précipitant dans le pentane froid, puis séché. La masse de copolymère récupérée est de 15 60,5 g. Le copolymère obtenu est une huile orangée visqueuse. Le rendement massique de 85 %. L'analyse en IRTF (IR Nicolet 510 P) de ce copolymère révèle les vibrations caractéristiques suivantes :

IRTF (KBr, cm⁻¹) : 1 100 - 1 300 (ν_{CF}) ; 1 467 (ν_{SO_2F}).

La caractérisation par RMN du ¹⁹F (tableau 1) a permis de connaître 20 les pourcentages molaires des deux comonomères dans le copolymère, qui sont de 78,3 % pour le VDF et 21,7 % pour le PFSO₂F. Le copolymère présente une Tg de -34,5 °C. L'analyse thermogravimétrique (ATG) révèle que le copolymère est très stable thermiquement. À cet égard, la température enregistrée pour une dégradation de 5 % sous air est de 340 °C.

25 D'autres copolymères ont été préparés selon le procédé susmentionné dans des conditions opératoires similaires, en variant les quantités de chacun des comonomères dans le mélange. Ces exemples de résultats de copolymérisation radicalaire supplémentaires (les exemples 3, 4 et

5), ainsi que les exemples 1 et 2 décrits précédemment, apparaissent dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2
Conditions opératoires et résultats des copolymérisations radicales du VDF avec le $\text{PF}_2\text{SO}_2\text{F}$

Exemple ^a	Masse VDF (g)	Masse $\text{PF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (g)	Masses Solvant (g)	C_0 (%)	VDF initial (%) mol.)	$\text{PF}_2\text{SO}_2\text{F}$ initial (%) mol.)	VDF copo.	$\text{PF}_2\text{SO}_2\text{F}$ copo.	Conversion de VDF (%)	Rendement massique (%)	T_s (°C)	$T_{d5\%}$ air (°C)
1	0,420	1,1881	1,960 ^b	2,06	71,1	28,9	72,0	28,0	82	75	-34,8	295
2	23,8	47,0	95,20 ^b	0,86	77,9	22,1	78,3	21,7	91	85	-34,5	340
3	0,960	1,9603	2,121 ^b	2,04	77,3	22,7	77,7	22,3	96	63	-32,3	345
4	1,145	2,0001	2,410 ^b	1,78	80,2	19,8	80,9	19,1	95	60	-36,1	360
5	1,205	2,2105	2,052 ^c	0,40	78,6	21,4	81,0	19,0	55	49	-32,8	385

^a Température de 75 °C, durée de 3 à 10 heures, en présence de peroxyipivalate de t-butyle

^b Acétate de méthyle

^c Acétonitrile
 $C_0 = [\text{amorceur}]_0 / ([\text{VDF}]_0 + [\text{PF}_2\text{SO}_2\text{F}]_0)$. La valeur de C_0 varie généralement de 0,1 à 2 %.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente demande vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention 5 suivant, en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-dessus, en accord avec la portée des revendications suivantes.

REVENDICATIONS

1. Élastomère fluoré sulfoné ne comprenant ni de tétrafluoroéthylène, ni de l'hexafluoropropène, ni de monomère porteur de groupement siloxane, et présentant des températures de transition vitreuse (T_g) comprises entre -32 à
5 -36 °C et comprenant un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et de fluorure de perfluorosulfonyle éthoxy propyl vinyl éther (PSEPVE) ou de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)fluorure de sulfonyle (PFSO₂F).
- 2 . Élastomère fluoré sulfoné selon la revendication 1 contenant de 20 à 40 % en moles de PSEPVE ou de PFSO₂F et de 80 à 60 % en mole de VDF.
- 10 3. Élastomère fluoré sulfoné selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère comprend aussi au moins un alcène fluoré et/ou un éther vinylique perfluoré.
4. Élastomère fluoré sulfoné selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'alcène fluoré est choisi parmi le fluorure de vinyle, le trifluoroéthylène,
15 le chlorotrifluoroéthylène, le bromotrifluoroéthylène, le 1-hydropentafluoropropylène, l'hexafluoroisobutylène, le 3,3,3-trifluoropropène, le 1,2-dichlorodifluoroéthylène et le 2-chloro-1,1-difluoroéthylène.
5. Élastomère fluoré sulfoné selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'éther vinylique fluoré est choisi parmi un perfluoroalkyl vinyl éther, un
20 perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther et un mélange de ceux-ci.
6. Électrolytes polymères, ionomères, composantes de piles à combustible (telles que les membranes et les joints d'étanchéité), joints, durites, tuyaux, joints toriques, corps de pompe, diaphragmes, têtes de piston trouvant des applications dans les industries aéronautique, pétrolière, automobile, minière,
25 nucléaire et pour la plasturgie comprenant des élastomères selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
7. Procédé de préparation d'élastomères fluorés par copolymérisation de fluorure de vinylidène (VDF) avec le fluorure de perfluorosulfonyle éthoxy propyl vinyl éther (PSEPVE) ou le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)

fluorure de sulfonyle (PFSO_2F) caractérisé en ce que la préparation s'effectue par copolymérisation radicalaire en présence d'un amorceur organique à une température comprise entre 20 et 200 °C, pour une période comprise entre 2 et 6 heures, et à une pression initiale comprise entre 2 et 100 bars, et on laisse 5 chuter ladite pression initiale au fur et à mesure que les monomères se consomment.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise le fluorure de vinylidène à raison de 60 à 80 % en moles, la balance étant constituée par le fluorure de perfluorosulfonyle éthoxy propyl vinyl éther ou le 10 perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle, et éventuellement au moins un alcène fluoré et/ou un éther vinylique perfluoré.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on utilise l'éther vinylique perfluoré à raison de 3 à 50 % en moles.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'éther vinylique perfluoré est un perfluoroalkyl vinyl éther choisi parmi le perfluorométhyl vinyl éther, le perfluoroéthyl vinyl éther et le perfluoropropyl vinyl éther.

11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'éther vinylique perfluoré est le perfluorométhyl vinyl éther ou le perfluoropropyl vinyl 20 éther.

12. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'éther vinylique est un perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther choisi parmi le perfluoro(2-n-propoxy)propyl vinyl éther, le perfluoro(2-méthoxy)propyl vinyl éther, le perfluoro(3-méthoxy)propyl vinyl éther, le perfluoro(2-méthoxy)éthyl vinyl 25 éther, le perfluoro(3,6,9-trioxa-5,8-diméthyl)-dodeca-1-ène, le perfluoro(5-méthyl-3,6-dioxo)-1-nonène, seuls ou en mélange.

13. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la copolymérisation radicalaire s'effectue en solution en présence d'un solvant.

14. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi :

- les esters de formule R-COOR' où R et R' représentent indépendamment C_{1,5} alkyle ou un groupement OR" où R" représente un groupement alkyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone, R pouvant aussi représenter H,
- les solvants fluorés dont le perfluoro-n-hexane,
- les solvants usuels choisis parmi l'acétate de méthyle, le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertiobutanol, l'acétonitrile et le butyronitrile.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que R = H ou CH₃ et R' = CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇ ou t-C₄H₉.

16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le solvant est un solvant fluoré choisi parmi ClCF₂CFCI₂, n-C₆F₁₄, n-C₄F₁₀ et le perfluoro-2-butyl-tétrahydro-furanne.

17. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'acétate de méthyle et l'acétonitrile.

18. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la température se situe entre 55 et 80 ° C.

19. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la pression initiale est de l'ordre de 10 à 100 bars.

20. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la pression initiale se situe entre 20 et 40 bars.

21. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la copolymérisation radicalaire s'effectue par polymérisation en émulsion, en miniémulsion, en microémulsion, en masse, en suspension, en microsuspension ou en solution.

22. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on effectue la copolymérisation de fluorure de vinylidène, avec le PSEPVE ou le PFSO₂F,

au moins un éther vinylique perfluoré et au moins un alcène fluoré, l'alcène fluoré est un composé de structure $R_1R_2C=CR_3R_4$ où R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont tels qu'au moins un d'entre eux est fluoré ou perfluoré.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'alcène fluoré est choisi parmi le fluorure de vinyle, le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, le bromotrifluoroéthylène, le 1-hydropentafluoropropylène, l'hexafluoroisobutylène, le 3,3,3-trifluoropropène, le 1,2-dichlorodifluoroéthylène et le 2-chloro-1,1-difluoroéthylène.

24. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'on effectue la copolymérisation en cuvée.

25. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'amorceur organique est choisi parmi les composés azoïques, les peroxydicarbonates de dialkyle, les peroxydes d'alkyle, les hydroperoxydes d'alkyle, les perbenzoates d'alkyle et les peroxyipivalates d'alkyle.

15 26. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'amorceur organique est choisi parmi le peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxydicarbonate de diéthyle, le peroxydicarbonate de di-isopropyle, le peroxyipivalate de t-butyle, le peroxyipivalate de t-amyl et le t-butyl cyclohexyl peroxydicarbonate.

20 27. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le rapport molaire initial entre l'amorceur et les monomères se situe entre 0,1 et 2 %.

28. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en émulsion.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en présence d'un agent tensioactif dans des quantités variant habituellement de 1 à 3 % en poids.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que l'agent tensioactif est anionique, cationique ou non ionique.

31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que l'agent tensioactif est choisi parmi les sels d'ammonium et des sulfonates perfluorés.
32. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en présence d'agents de transfert de chaîne.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Application No
PCT/CA 00/01585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F214/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 41292 A (FARNHAM WILLIAM BROWN ;FEIRING ANDREW EDWARD (US); MORKEN PETER AR) 19 August 1999 (1999-08-19) examples 1,7 example 12	7,8, 18-21, 27-31
A	-----	6
X, P	WO 00 52060 A (FARNHAM WILLIAM BROWN ;DU PONT (US); BEKARIAN PAUL GREGORY (US)) 8 September 2000 (2000-09-08) examples 3-6	7,8, 18-21, 27-31
X	WO 99 45048 A (FARNHAM WILLIAM BROWN ;FEIRING ANDREW EDWARD (US); ROELOFS MARK GE) 10 September 1999 (1999-09-10) examples 3,12	7,8, 18-21, 27-31

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 March 2001

Date of mailing of the international search report

05/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/CA 00/01585

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9941292	A	19-08-1999	US	6025092 A	15-02-2000
			AU	2594899 A	30-08-1999
			EP	1053262 A	22-11-2000
			NO	20004027 A	10-10-2000
			US	6140436 A	31-10-2000
WO 0052060	A	08-09-2000	AU	3511000 A	21-09-2000
WO 9945048	A	10-09-1999	AU	2978199 A	20-09-1999
			EP	1060200 A	20-12-2000
			NO	20004334 A	30-10-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D Internationale No
PCT/CA 00/01585

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F214/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99 41292 A (FARNHAM WILLIAM BROWN ; FEIRING ANDREW EDWARD (US); MORKEN PETER AR) 19 août 1999 (1999-08-19) exemples 1,7 exemple 12	7,8, 18-21, 27-31
A		6
X,P	WO 00 52060 A (FARNHAM WILLIAM BROWN ; DU PONT (US); BEKARIAN PAUL GREGORY (US)) 8 septembre 2000 (2000-09-08) exemples 3-6	7,8, 18-21, 27-31
X	WO 99 45048 A (FARNHAM WILLIAM BROWN ; FEIRING ANDREW EDWARD (US); ROELOFS MARK GE) 10 septembre 1999 (1999-09-10) exemples 3,12	7,8, 18-21, 27-31

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgarion orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/04/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Friederich, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D : Internationale No

PCT/CA 00/01585

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9941292 A	19-08-1999	US 6025092 A AU 2594899 A EP 1053262 A NO 20004027 A US 6140436 A	15-02-2000 30-08-1999 22-11-2000 10-10-2000 31-10-2000
WO 0052060 A	08-09-2000	AU 3511000 A	21-09-2000
WO 9945048 A	10-09-1999	AU 2978199 A EP 1060200 A NO 20004334 A	20-09-1999 20-12-2000 30-10-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)